

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 006 146 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
07.06.2000 Patentblatt 2000/23(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C08K 5/5419, C08K 5/521,  
C08G 77/38, C08L 83/04

(21) Anmeldenummer: 99123224.0

(22) Anmeldetag: 25.11.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 02.12.1998 DE 19855619

(71) Anmelder: Wacker-Chemie GmbH  
81737 München (DE)

(72) Erfinder:

- Finger, Christian, Dr.  
84453 Mühldorf (DE)
- Dorsch, Norman  
84489 Burghausen (DE)

- Hechtl, Wolfgang, Dr.  
84489 Burghausen (DE)
- Baumgartner, Christian  
84489 Burghausen (DE)
- Heinrich, Alfred  
5122 Ach (AT)

(74) Vertreter:

Fritz, Helmut, Dr. et al  
Wacker-Chemie GmbH,  
Zentralabteilung Patente,  
Marken und Lizenzen,  
Hanns-Seidel-Platz 4  
81737 München (DE)

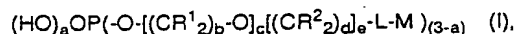
(54) Unter Abspaltung von Alkoholen zu Elastomeren vernetzbare Organopolysiloxanmassen

(57) Die RTV-1-Alkoxy Massen enthalten das Pro-  
dukt der Umsetzung von

mit Hydroxyl-, Fluor-, Chlor-, Brom-,  
C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxyalkyl- oder Cyanogrup-  
pen substituierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Koh-  
lenwasserstoffrest bedeuten,

(A) HO-terminiertem Organopolysiloxan,  
(B1) Alkoxysilan, das mindestens drei Alkoxygrup-  
pen aufweist und/oder dessen Teilhydrolysaten und  
(B2) Alkoxysilan, das zwei Alkoxygruppen aufweist  
und/oder dessen Teilhydrolysaten, in Gegenwart  
von

(C) saurem Phosphorsäureester der allgemeinen  
Formel (I)



in der

- a die Werte 1 oder 2,  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> einen Wasserstoff-, Methyl- oder  
Hydroxylrest,  
b und d die Werte 2 oder 3,  
c ganzzahlige Werte von 2 bis 15,  
e die Werte 0 oder 1  
L einen Rest aus der Gruppe -O-, -  
COO-, -OOC-, -CONR<sup>3</sup>-, -NR<sup>4</sup>CO-  
und -CO-,  
R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> einen Wasserstoff- oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-  
Alkylrest und  
M einen einwertigen, gegebenenfalls

mit der Maßgabe, daß die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> an  
jedem Kohlenstoffatom nur einmal ein Hydroxylrest  
sein können.

EP 1 006 146 A1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft niedrigmodulige Vulkanisate ergebende RTV-1-Alkoxymassen, deren Herstellung und Verwendung als Fugendichtungsmassen für Verfügen von Naturstein.

[0002] Der Begriff Organopolysiloxane soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung dimere, oligomere und polymere Siloxane umfassen.

[0003] Weichmacherfreie RTV-1 Massen weisen für die Anwendung als dauerelastische Fugendichtungsmaterialien ein ungünstiges Spannungs-Dehnungsverhalten auf, da die Spannungswerte z.B. bei einer Dehnung um 100% ("Modul bei 100% Dehnung") zu hoch liegen. Ein hoher 100%-Modul (z.B. 0,6 N/mm<sup>2</sup>) ist gleichbedeutend mit einer starken Spannungserhöhung bei einer z.B. thermisch verursachten Fugenerweiterung, wobei die Gefahr des Haftungsversagens, also einer Ablösung des elastischen Dichtungsmaterials vom jeweiligen Fugengrund ebenfalls stark erhöht wird. Die Praxis hat ergeben, daß bei einer derartigen Verfügung bevorzugt ein 100%-Modul von 0,2 - 0,4 N/mm<sup>2</sup> anzustreben ist.

[0004] Das Spannungsdehnungsverhalten eines Silikonkautschuk-Vulkanisats wird durch Art und Anteil des Füllstoffs und vor allem durch die Anzahl an Vernetzungsknoten pro Volumeneinheit bestimmt. Durch Erhöhung der Kettenlänge des hydroxylendständigen Diorganopolysiloxans läßt sich der Modul von RTV-1 Systemen erniedrigen. Die Verwendung möglichst langkettiger Polymere erfährt ihre Einschränkung dadurch, daß zur Erzielung einer weichpastösen, standfesten Konsistenz der füllstoff-haltigen Pasten die Viskosität des Organopolysiloxans nicht zu hoch werden soll, da dann kittig-steife Pasten resultieren, die nur schwierig zu verarbeiten sind.

[0005] Aus diesem Grund verwendet man zur Compoundierung häufig Abmischungen aus langkettigem Polymer und niedrigviskosem Siliconweichmacher. Diese Vorgehensweise ist übliche Praxis, um ein niedrigmoduliges Produkt herzustellen, wobei die Verwendung eines Weichmachers zur Viskositätserniedrigung aus Gründen der Verarbeitbarkeit zwingend notwendig ist. Weiterhin bewirkt die Verwendung eines trimethylsilyl-endständigen, kurzkettigen Organopolysiloxans als Weichmacher ebenfalls eine Reduzierung der Anzahl der Vernetzungsknoten pro Volumeneinheit und somit eine Erniedrigung des Moduls.

[0006] Der prinzipielle Nachteil eines Weichmachers besteht darin, daß er nicht an das Netzwerk des Vulkanisats angebunden ist. Er kann deshalb sowohl durch Kontakt mit einem Lösungsmittel aus dem Vulkanisat herausgelöst werden als auch selbst aus dem Vulkanisat heraus auf eine benachbarte Oberfläche wandern und diese belegen. Dieser Vorgang wird besonders bei Verfügen von porösem Naturstein, wie Marmor, Granit, Altoquarzit auffällig deutlich, weil eine Hydrophobierung und Dunkelfärbung der Fugen-

randzonen stattfindet, was natürlich unerwünscht ist. Für die Natursteinverfügung sollen deshalb prinzipiell keine weichmacherhaltigen Produkte verwendet werden.

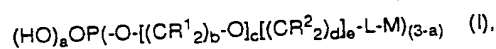
[0007] Um einen Zusatz von Weichmacher in RTV-1-Alkoxymassen vermeiden zu können, wird in EP-A-763 556 ein kurzkettiges OH-endständiges Organopolysiloxan unter der Katalyse eines sauren Phosphorsäureesters wie z.B. Di-2-ethylhexyl-phosphat unter Bildung eines langkettigen OH-endständigen Organopolysiloxans kondensiert. Zum Abbruch der Kondensation wird z.B. nach 14 Minuten Kreide eingearbeitet, so daß offensichtlich eine Neutralisation und damit Desaktivierung stattfindet. Anschließend erfolgt die Alkoxyendblockierung des langkettigen OH-endständigen Organopolysiloxans mit Methyltrimethoxysilan unter der Katalyse eines Titankatalysators. Auf diese Weise können niedrigmodulige Vulkanisate hergestellt werden. Dieses Verfahren benötigt jedoch zu viele Arbeitsschritte und führt zu unerwünscht steifen unvulkanisierten Massen.

[0008] In US-A-4,755,578 ist eine RTV-1-Alkoxymasse beschrieben, die eine Abmischung von alkyldialkoxysilyl- bzw. trialkoxysilylendständigen Polymeren mit dialkylmonoalkoxysilyl-endständigen Polymeren enthält. Die Dialkylmonoalkoxy-Endgruppen sind nicht vernetzungsaktiv. Die Herstellung aus hydroxylendständigem Diorganopolysiloxan und Dialkoxysilanen als auch Trialkoxysilanen erfolgt über längere Zeit bei höheren Temperaturen, wie 60 bis 80°C. Die Einarbeitung weiterer Bestandteile in die RTV-1-Masse muß danach getrennt erfolgen.

[0009] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gut verarbeitbare RTV-1-Alkoxymassen, welche ohne Weichmacherzusatz auf einen niedrigen Modul eingestellt werden können, auf einfache Weise bereitzustellen.

[0010] Gegenstand der Erfindung sind RTV-1-Alkoxymassen enthaltend das Produkt der Umsetzung von

- (A) HO-terminiertem Organopolysiloxan,
- (B1) Alkoxysilan, das mindestens drei Alkoxygruppen aufweist und/oder dessen Teilhydrolysaten und
- (B2) Alkoxysilan, das zwei Alkoxygruppen aufweist und/oder dessen Teilhydrolysaten, in Gegenwart von
- (C) saurem Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (I)



in der

- a die Werte 1 oder 2,
- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> einen Wasserstoff-, Methyl- oder Hydroxylrest,
- b und d die Werte 2 oder 3,
- c ganzzahlige Werte von 2 bis 15,

- e die Werte 0 oder 1  
 L einen Rest aus der Gruppe -O-, -COO-, -OOC-, -CONR<sup>3</sup>-, -NR<sup>4</sup>CO- und -CO-,  
 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> einen Wasserstoff- oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest und  
 M einen einwertigen, gegebenenfalls mit Hydroxyl-, Fluor-, Chlor-, Brom-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest bedeuten,

mit der Maßgabe, daß die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> an jedem Kohlenstoffatom nur einmal ein Hydroxylrest sein können.

[0011] Das Verfahren läuft bereits bei Raumtemperatur mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit selektiv ab, so daß kurz nach Vermischen der Komponenten (A), (B1), (B2) und (C), beispielsweise nach 10 Minuten, das gebildete Alkoxyterminierte Organopolysiloxan, welches das Produkt der Reaktion der Komponenten (A) mit (B1) und (B2) unter Abspaltung von Alkanol darstellt; gegebenenfalls nach Zumischung weiterer Bestandteile als RTV-1-Alkoxymasse eingesetzt werden kann. Eine Energiezufuhr, etwa durch Erwärmen der Mischung, ist nicht notwendig. Auf eine Kontrolle, ob die Umsetzung vollständig abgelaufen ist, kann verzichtet werden.

[0012] Ein weiterer Vorteil bei diesem Verfahren ist darin zu sehen, daß dabei keine Nebenreaktionen ablaufen und beispielsweise an linearem HO-terminiertem Organopolysiloxan (A) die Bildung von T- und Q-Einheiten nicht beobachtet wurde.

[0013] Die sauren Phosphorsäureester (C) müssen nach der Umsetzung nicht unmittelbar anschließend deaktiviert werden.

[0014] Mit den Abmischungen von difunktionellen (B2) und tri- bzw. tetrafunktionellen Alkoxysilanen (B1) werden Monoalkoxy-, Dialkoxy- und Trialkoxy-silylendgruppen hergestellt, wobei die Monoalkoxysilylendgruppen nicht vernetzungsaktiv sind und deshalb keinen Beitrag leisten zur Erhöhung der Netzknoten-Konzentration. Dadurch wird eine Modulerniedrigung erzielt, ohne den Nachteil der Auswanderungsfähigkeit eines zugemischten Weichmachers in Kauf nehmen zu müssen.

[0015] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der RTV-1-Alkoxy Massen, bei dem

- (A) HO-terminiertes Organopolysiloxan,  
 (B1) Alkoxysilan, das mindestens drei Alkoxygruppen aufweist und/oder dessen Teilhydrolysate und  
 (B2) Alkoxysilan, das zwei Alkoxygruppen aufweist und/oder dessen Teilhydrolysate, in Gegenwart von  
 (C) saurem Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (I) umgesetzt werden.

[0016] Vorzugsweise beträgt das Verhältnis der Alkoxysilane (B1) : (B2) 99 : 1 bis 0,5 : 1, insbesondere 5 : 1 bis 1 : 1.

Vorzugsweise bedeutet c ganzzahlige Werte von 2 bis 10, insbesondere 2, 3, 4 oder 5.

Vorzugsweise bedeutet L einen Rest -O-.

Vorzugsweise bedeutet M einen gegebenenfalls mit C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxyalkylgruppen substituierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest, insbesondere einen unsubstituierten C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffrest. Vorzugsweise bedeuten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> einen Wasserstoffrest.

Vorzugsweise bedeuten b und d die Werte 2.

[0017] Die HO-terminierten Organopolysiloxane (A) sind vorzugsweise lineare  $\alpha, \omega$ -Dihydroxypoly(diorganopolysiloxane) der allgemeinen Formel (II)



worin

R einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffreste bedeutet und

m solche Werte bedeutet, die einer Viskosität des HO-terminierten Organopolysiloxans (A) von 0,05 bis 1000 Pa.s entsprechen.

[0018] Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R sind lineare und cyclische gesättigte und ungesättigte Alkylreste, wie der Methylrest, Arylreste, wie der Phenylrest, Alkarylreste, wie Tolyresté und Aralkylreste, wie der Benzylrest.

[0019] Bevorzugt als Rest R sind unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei der Methylrest besonders bevorzugt ist.

[0020] Die Organopolysiloxane (A) besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 100 bis 700000 mPa.s, insbesondere von 20000 bis 350000 mPa.s, jeweils gemessen bei 23° C.

[0021] Die Alkoxysilane (B1) weisen vorzugsweise die allgemeine Formel (III)



auf, worin

R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>-Kohlenwasserstoffreste und  
 $\mu$  die Werte 0 oder 1 bedeuten.

[0022] Die Teilhydrolysate von Alkoxysilan (B1) sind durch Hydrolyse und Kondensation von insbesondere 2

bis 4 Alkoxysilanen entstanden. Teilhydrolysate (B1) sind beispielsweise Hexamethoxydisiloxan und Hexaethoxydisiloxan.

[0023] Die Alkoxysilane (B2) weisen vorzugsweise die allgemeine Formel (IV)



auf, worin

$R^7$  und  $R^8$  einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte  $C_1$ - $C_{13}$ -Kohlenwasserstoffreste bedeuten.

[0024] Vorzugsweise bedeuten  $R^5$  und  $R^7$  jeweils unsubstituierte  $C_1$ - $C_6$ -Kohlenwasserstoffreste, insbesondere Methyl-, Ethyl- und Propylreste.

[0025] Vorzugsweise bedeuten  $R^6$  und  $R^8$  jeweils unsubstituierte  $C_1$ - $C_6$ -Kohlenwasserstoffreste, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Vinyl- und Propylreste.

[0026] Die sauren Phosphorsäureester (C) der allgemeinen Formel (I) stabilisieren die aus dem Alkoxygruppen terminierten Organopolysiloxan hergestellten RTV-1-Alkoxymassen bei der Lagerung. Insbesondere bleiben die Hautbildungszeiten der RTV-1-Alkoxymassen nahezu konstant stabil und eine Verfärbung wird unterbunden.

[0027] In den allgemeinen Formeln (I) bis (IV) sind alle Reste R,  $R^1$  bis  $R^8$  sowie alle Indizes a, b, c, d, e, m und  $\mu$  unabhängig voneinander gleich oder verschieden.

[0028] Die sauren Phosphorsäureester (C) werden bezogen auf 500 Gewichtsteile der HO-terminierten Organopolysiloxane (A) zu 0,1 bis 50 Gewichtsteilen, insbesondere zu 2 bis 20 Gewichtsteilen zugesetzt.

[0029] Die Zugabe der Alkoxysilane (B1) und (B2) zu den HO-terminierten Organopolysiloxanen (A) erfolgt bevorzugt in einem Überschuß, was die stöchiometrischen Verhältnisse betrifft. Um die Reaktion der HO-terminierten Organopolysiloxane (A) mit Alkoxysilanen (B1) und (B2) möglichst vollständig ablaufen zu lassen, können bevorzugt 10 bis 60 Gewichtsteile, insbesondere zu 20 bis 50 Gewichtsteile der Alkoxysilane (B1) und (B2) pro 500 Gewichtsteile der HO-terminierten Organopolysiloxane (A) eingesetzt werden. Der während der Reaktion nicht abreagierte Überschuß an Alkoxysilanen (B1) und (B2) ist in dem mit Organloxygruppen terminiertem Organopolysiloxan und den RTV-1-Alkoxymassen nicht von Nachteil und kann deshalb im Reaktionsprodukt verbleiben. Ein Überschuß an Alkoxysilanen (B1) wirkt als Vernetzerkomponente in den RTV-1-Alkoxymassen.

[0030] Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von +20 bis +50° C, insbesondere bei Raumtemperatur. Die Reaktionszeit beträgt abhängig von den eingesetzten Alkoxysilanen (B1) und (B2) 1 bis 60 Minuten.

[0031] Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung richtet sich zum einen nach der Reaktivität der verwendeten Alkoxysilane (B1) und (B2), zum ande-

ren nach dem sauren Phosphorsäureester (C).

[0032] Die besonders bevorzugte Umsetzungsdauer beträgt bei Raumtemperatur 3-20 min, was gerade für die Herstellung von RTV-1 Massen im Eintopfverfahren von wesentlichem Vorteil ist.

[0033] Zusätzlich zu den vorgenannten Komponenten können die RTV-1-Alkoxymassen weitere, an sich bekannte Komponenten enthalten.

[0034] Weitere Stoffe, die vorzugsweise bei der Bereitung der RTV-1-Alkoxymassen mitverwendet werden können, sind Bis(trialkoxysilyl) $C_1$ - $C_{12}$ -alkane, bei denen die Alkoxyreste die Bedeutungen von  $OR^6$  aufweisen, beispielsweise Bis(triethoxysilyl)ethan.

[0035] Desgleichen können bei der Bereitung der RTV-1-Alkoxymassen verwendet werden Kondensationskatalysatoren, verstärkende Füllstoffe, nichtverstärkende Füllstoffe, Pigmente, lösliche Farbstoffe, Riechstoffe, Weichmacher, wie bei Raumtemperatur flüssige, durch Trimethylsiloxygruppen endblockierte Dimethylpolysiloxane oder Phosphorsäureester, Fungicide, harzartige Organopolysiloxane, einschließlich solcher aus  $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ - und  $SiO_{4/2}$ -Einheiten, reinorganische Harze, wie Homo- oder Mischpolymerisate des Acrylnitrils, Styrols, Vinylchlorids oder Propylens, wobei solche rein-organischen Harze, insbesondere Mischpolymerisate aus Styrol und n-Butylacrylat, bereits in Gegenwart von in den endständigen Einheiten je eine Si-gebundene Hydroxylgruppe aufweisendem Diorganopolysiloxan durch Polymerisation der genannten Monomeren mittels freier Radikale erzeugt worden sein können, Korrosionsinhibitoren, Polyglykole, die verestert und/oder verethert sein können, Oxidationsinhibitoren, Hitzestabilisatoren, Lösungsmittel, Mittel zur Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften, wie leitfähiger Ruß, flammabweisend machende Mittel, Lichtschutzmittel und Mittel zur Verlängerung der Hautbildungszeit, wie Silane mit SiC-gebundenen Mercaptoalkylresten, sowie zellenerzeugende Mittel, z.B. Azodicarbonamid. Desgleichen können Haftvermittler, vorzugsweise amino-alkylfunktionelle Silane wie  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan, zugegeben werden.

[0036] Kondensationskatalysatoren werden vorzugsweise eingesetzt. Es können die RTV-1-Alkoxymassen erfindungsgemäß beliebige Kondensationskatalysatoren enthalten, die auch bisher in unter Ausschluß von Wasser lagerfähigen, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren vernetzenden Massen hergestellt worden sind, vorliegen konnten.

[0037] Beispiele für solche Kondensationskatalysatoren sind organische Verbindungen von Zinn, Zink, Zirkonium, Titan und Aluminium. Bevorzugt unter diesen Kondensationskatalysatoren sind Butyltitanate und organische Zinnverbindungen, wie Di-n-butylzinndiacetat, Di-n-butylzinndilaurat und Umsetzungsprodukte von je Molekül mindestens zwei über Sauerstoff an Silicium gebundene, gegebenenfalls durch eine Alkoxygruppe substituierte, einwertige Kohlenwasserstoffreste als hydrolysierbare Gruppen aufweisendem Silan oder

dessen Oligomer mit Diorganozinndiacrylat, wobei in diesen Umsetzungsprodukten alle Valenzen der Zinnatome durch Sauerstoffatome der Gruppierung  $\text{=SiOSn=}$  bzw. durch SnC-gebundene, einwertige organische Reste abgesättigt sind.

[0038] Vorzugsweise enthalten die RTV-1-Alkoxy-massen Füllstoffe. Beispiele für Füllstoffe sind nicht verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von bis zu  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , wie Quarz, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Zeolithe, Metall-oxidpulver wie Aluminium-, Titan-, Eisen- oder Zinkoxide bzw. deren Mischoxide, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Gips, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Bornitrid, Glas- und Kunststoffpulver, wie Polyacrylnitrilpulver; verstärkende Füllstoffe, also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mehr als  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  wie pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Ruß wie Furnace- und Acetylenruß und Silicium-Aluminium-Mischoxide großer BET-Oberfläche; faserförmige Füllstoffe wie Asbest sowie Kunststoffasern.

[0039] Die genannten Füllstoffe können hydrophobiert sein, beispielsweise durch die Behandlung mit Organosilanen bzw. -siloxanen oder mit Stearinsäure oder durch Veretherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen. Es kann eine Art von Füllstoff, es kann auch ein Gemisch von mindestens zwei Füllstoffen eingesetzt werden.

[0040] Bei alleiniger Verwendung von verstärkender Kieselsäure als Füllstoff können transparente RTV-1-Alkoxy-massen hergestellt werden.

[0041] Für die Vernetzung der RTV-1-Alkoxy-massen reicht der übliche Wassergehalt der Luft aus. Die Vernetzung kann, falls erwünscht, auch bei höheren oder niedrigeren Temperaturen als Raumtemperatur, z.B. bei  $-5^\circ$  bis  $10^\circ \text{ C}$  oder bei  $30^\circ$  bis  $50^\circ \text{ C}$  durchgeführt werden.

[0042] Vorzugsweise beträgt der Spannungswert bei 100% Dehnung (100%-Modul), nach DIN 18540 der ausgehärteten RTV-1-Alkoxy-massen bei höchstens 0,45, insbesondere höchstens 4.

[0043] Die erfindungsgemäßen RTV-1-Alkoxy-massen eignen sich somit ausgezeichnet beispielsweise als Abdichtungsmassen für Fugen, einschließlich senkrecht verlaufender Fugen, und ähnlichen Leerräumen von z.B. 10 bis 40 mm lichter Weite, z.B. von Gebäuden, Land-, Wasser- und Luftfahrzeugen, oder als Klebstoffe oder Ver kittungsmassen, z.B. im Fensterbau oder bei der Herstellung von Vitrinen, sowie z.B. zur Herstellung von Schutzüberzügen, oder von gummielastischen Formkörpern sowie für die Isolierung von elektrischen oder elektronischen Vorrichtungen. Insbesondere geeignet sind die erfindungsgemäßen RTV-1-Alkoxy-massen als Fugendichtungsmassen für Ver fugungen von Naturstein.

[0044] In den nachstehend beschriebenen Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen mit Prozentsätzen, falls nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Des Weiteren beziehen sich alle Viskositätsangaben

auf eine Temperatur von  $25^\circ \text{ C}$ . Sofern nicht anders angegeben, werden die nachstehenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1000 hPa, und Raumtemperatur, also bei etwa  $20^\circ \text{ C}$ , bzw. bei einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt, durchgeführt.

## 10 Beispiele

[0045] Nachfolgend sind die Herstellungsbeispiele beschrieben. Hierbei wird die Alkoxyendblockierung entweder mit Abmischungen aus Trialkoxy- und Dialkoxysilanen (B1) und (B2) oder zu Vergleichszwecken ausschließlich mit Trialkoxysilanen (B1) (Beispiele 4 und 5) durchgeführt. Ebenfalls zu Vergleichszwecken wird in einigen Beispielen ein Siliconweichmacher (Beispiele 6 und 7) zugemischt. Es werden folgende Eigenschaftswerte angegeben:

1) Hautbildungszeit, Ausgangswert.

2) Hautbildungszeit, nach 28 Tagen Tubenlagerung bei  $50^\circ \text{ C}$ .

3) Spannungswert bei 100% Dehnung (100%-Modul), nach DIN 18540.

Die Prüfkörper werden folgendermaßen hergestellt:

Zwischen 2 U-förmigen Aluminium-Teilen (Wandstärke: 2 mm; Länge: 70 mm; Breite: 12 mm; Höhe: 12 mm) wird unter Verwendung von 2 äußeren Abstands- und Fugenbegrenzungs-Elementen (Länge: 10 mm; Breite: 12 mm; Höhe: 12 mm) eine Fugenfüllung mit den Abmessungen 50 mm x 12 mm x 12 mm hergestellt. Nach einer Lagerung von 4 Wochen bei  $23^\circ \text{ C}$  / 50% RLF wird der Spannungswert bei einer Dehnung um 100% gemessen.

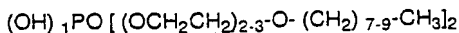
4) Bestimmung der Weichmacher-Auswanderung.

Zwischen 2 Teilen aus Altoquarzit mit den Abmessungen für die Länge von 80 mm, für die Breite von ebenfalls 80 mm und für die Höhe von 8 mm wird eine Fugenfüllung mit den Abmessungen 80 mm x 8 mm x 10 mm (Fugenbreite) hergestellt. Nach einer Lagerung von 2 Wochen bei  $23^\circ \text{ C}$  / 50% RLF wird der Prüfkörper in einer Einspannvorrichtung senkrecht zur Ver fugung gestaucht, so daß die Fugenbreite von ursprünglich 10 mm auf 7,5 mm verringert wird. Unter dieser Spannung wird eine Lagerung bei  $50^\circ \text{ C}$  durchgeführt. Nach einer Lagerzeit von 6 Wochen wird überprüft, ob im Grenzbe reich der Ver fugung eine Dunkelfärbung der Stein oberfläche zu erkennen ist.

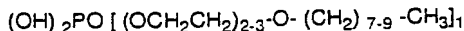
## Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

[0046] In einem Planetenmischer mit Vakuumausrüstung werden unter Wasserausschluß 850 g eines Dimethylpolysiloxans, das in den endständigen Einhei-

ten je eine Hydroxylgruppe aufweist mit einer Viskosität von 20000 mPa.s bei 23 °C mit 12 g Gemisch an alkoxylierten Phosphorsäureestern der Formeln



und



vermischt.

[0047] Unmittelbar darauf fügt man 20 g Methyltrimethoxysilan, 10 g Vinyltrimethoxysilan und 10 g Dimethyldimethoxysilan zu und homogenisiert im Vakuum 10 Minuten. Danach setzt man unter Beibehaltung der für RTV-1 Massen üblichen Mischtechnik in der angegebenen Reihenfolge zu:

85 g pyrogene, hydrophile Kieselsäure mit einer Oberfläche von 150 m<sup>2</sup>/g nach BET

18 g aminofunktionelles Siloxan: Äquilibrierungsprodukt aus Aminopropyltriethoxysilan und einem Kondensat/Hydrolysat aus Methyltriethoxysilan mit einer Aminzahl von 2,2

4 g 3-(2-Aminoethylamino)propyltriethoxysilan

4 g eines Umsetzungsprodukts, das durch 6-stündiges Erhitzen eines Gemisches aus 4 Teilen Tetraethylsilikat und 2,2 Teilen Di-n-butylzinndiacetat auf 120°C beim Druck der umgebenden Atmosphäre unter Rühren und gleichzeitigem Abdestillieren des bei der Reaktion entstehenden Essigsäureethylesters hergestellt wurde.

[0048] Nach Homogenisierung im Vakuum wird der Compound in feuchtigkeitsdichte Gebinde abgefüllt.

[0049] Die Hautbildungszeit der Masse während der Vulkanisation hat einen Ausgangswert von 20 Minuten; dieser Wert bleibt auch nach 28 d/50°C unverändert.

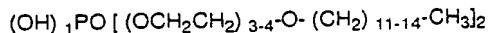
Die Messung des Moduls bei 100% Dehnung der beispielesgemäßen Masse in einer nach Punkt 3) angefertigten und ausgehärteten Verklebung ergibt einen Wert von 0.50.

Eine nach Punkt 4) hergestellte Verfü gung zwischen Altoquarzit-Platten weist nach 6 Wochen bei 50°C keinerlei Randzonenverschmutzung auf.

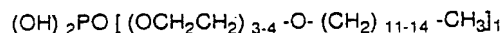
#### Beispiel 2 (erfindungsgemäß):

[0050] Es wird analog zu Beispiel 1 vorgegangen.

[0051] 850 g  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan von Beispiel 1 werden mit 15 g Gemisch an alkoxylierten Phosphorsäureestern der Formeln



und



5 vermischt.

[0052] Dazu werden folgende Ingredienzen in der angegebenen Reihenfolge zugemischt:

22 g Methyltrimethoxysilan

11 g Vinyltrimethoxysilan

17 g Dimethyldimethoxysilan

18 g aminofunktionelles Siloxan: Äquilibrierungsprodukt aus Aminopropyltriethoxysilan und einem Kondensat/Hydrolysat aus Methyltriethoxysilan mit einer Aminzahl von 2,2

4 g 3-(2-Aminoethylamino)propyltriethoxysilan

85 g pyrogene, hydrophile Kieselsäure mit einer Oberfläche von 150 m<sup>2</sup>/g nach BET und

4 g des Umsetzungsprodukts aus Tetraethylsilikat und Di-n-butylzinndiacetat von Beispiel 1.

[0053] Die Hautbildungszeit der Masse während der Vulkanisation hat einen Ausgangswert von 30 Minuten; dieser Wert bleibt auch nach 28 d/50°C unverändert.

Die Messung des Moduls bei 100% Dehnung der Masse in einer nach Punkt 3) angefertigten und ausgehärteten Verklebung ergibt einen Wert von 0.35.

Eine nach Punkt 4) hergestellte Verfü gung zwischen Altoquarzit-Platten weist nach 6 Wochen bei 50°C keinerlei Randzonenverschmutzung auf.

#### Beispiel 3:

[0054] Es wird analog zu Beispiel 1 vorgegangen. Zu 850 g  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan von Beispiel 1 werden folgende Ingredienzen in der angegebenen Reihenfolge zugemischt:

15 g alkoxylierter Phosphorsäureester von Beispiel 2

Unmittelbar darauf fügt man 17 g Methyltrimethoxysilan, 8 g Vinyltrimethoxysilan und 25 g Dimethyldimethoxysilan zu und homogenisiert im Vakuum 10 Minuten. Danach setzt man unter Beibehaltung der für RTV-1 Massen üblichen Mischtechnik in der angegebenen Reihenfolge zu:

18 g aminofunktionelles Siloxan: Äquilibrierungsprodukt aus Aminopropyltriethoxysilan und einem Kondensat/Hydrolysat aus

Methyltriethoxysilan mit einer Aminzahl von 2,2

4 g 3-(2-Aminoethylamino)propyltriethoxysilan

85 g pyrogene, hydrophile Kieselsäure mit einer Oberfläche von 150 m<sup>2</sup>/g nach BET und

4 g des Umsetzungsprodukts aus Tetraethylsilikat und Di-n-butylzinndiacetat von Beispiel 1.

Die Hautbildungszeit der Masse während der Vulkanisation hat einen Ausgangswert von 35 Minuten; dieser Wert bleibt auch nach 28 d/50°C unverändert.

Die Messung des Moduls bei 100% Dehnung der Masse in einer nach nach vorstehend Punkt 3) angefertigten und ausgehärteten Verklebung ergibt einen Wert von 0.25.

Eine nach Punkt 4) hergestellte Verfü gung zwischen Altoquarzit-Platten weist nach 6 Wochen bei 50°C eine geringe Randzonenverschmutzung auf.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel ohne Modul-erniedrigenden Zusatz):

[0055] Es wird analog zu Beispiel 1 vorgegangen. Zu 850 g  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan von Beispiel 1 werden folgende Ingredienzien in der angegebenen Reihenfolge zugemischt:

15 g alkoxylierter Phosphorsäureester von Beispiel 2

33 g Methyltrimethoxysilan

17 g Vinyltrimethoxysilan

18 g aminofunktionelles Siloxan: Äquilibrierungsprodukt aus Aminopropyltriethoxysilan und einem Kondensat/Hydrolysat aus Methyltriethoxysilan mit einer Aminzahl von 2,2

4 g 3-(2-Aminoethylamino)propyltriethoxysilan

85 g pyrogene, hydrophile Kieselsäure mit einer Oberfläche von 150 m<sup>2</sup>/g nach BET und

4 g des Umsetzungsprodukts aus Tetraethylsilikat und Di-n-butylzinndiacetat von Beispiel 1.

[0056] Die Hautbildungszeit der Masse während der Vulkanisation hat einen Ausgangswert von 35 Minuten; dieser Wert bleibt auch nach 28 d/50°C unverändert.

Die Messung des Moduls bei 100% Dehnung der Masse in einer nach Punkt 3) angefertigten und ausgehärteten Verklebung läßt sich nicht ermitteln, da bei einer Dehnung um 73% Kohäsionsriß in der Masse

erfolgt. Der Modul bei 50% Dehnung liegt bei 0.56; die Masse ist extrem hochmodulig.

Eine nach Punkt 4) hergestellte Verfü gung zwischen Altoquarzit-Platten weist nach 6 Wochen bei 50°C keinerlei Randzonenverschmutzung auf.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel ohne Modul-erniedrigenden Zusatz mit niedrigerem Vernetzeranteil und anderer Compoundier-Reihenfolge als Beispiel 4):

[0057] Es wird analog zu Beispiel 1 vorgegangen. Zu 850 g  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan von Beispiel 1 werden folgende Ingredienzien in der angegebenen Reihenfolge zugemischt:

12 g alkoxylierter Phosphorsäureester von Beispiel 1

20 g Methyltrimethoxysilan

10 g Vinyltrimethoxysilan

85 g pyrogene, hydrophile Kieselsäure mit einer Oberfläche von 150 m<sup>2</sup>/g nach BET

18 g aminofunktionelles Siloxan: Äquilibrierungsprodukt aus Aminopropyltriethoxysilan und einem Kondensat/Hydrolysat aus Methyltriethoxysilan mit einer Aminzahl von 2,2

4 g 3-(2-Aminoethylamino)propyltriethoxysilan

4 g des Umsetzungsprodukts aus Tetraethylsilikat und Di-n-butylzinndiacetat von Beispiel 1.

[0058] Die Hautbildungszeit der Masse während der Vulkanisation hat einen Ausgangswert von 20 Minuten; dieser Wert bleibt auch nach 28 d/50°C unverändert.

Die Messung des Moduls bei 100% Dehnung der Masse in einer nach Punkt 3) angefertigten und ausgehärteten Verklebung ergibt einen Wert von 0.60.

Eine nach Punkt 4) hergestellte Verfü gung zwischen Altoquarzit-Platten weist nach 6 Wochen bei 50°C keinerlei Randzonenverschmutzung auf.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel mit externen Weichmachern):

[0059] Es wird analog zu Beispiel 1 vorgegangen. Es werden jedoch zunächst 607 g  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan von Beispiel 1 und 243 g eines Polydimethylsiloxans mit Trimethylsiloxygruppen in den endständigen Einheiten einer Viskosität von 100 mm<sup>2</sup>/s (23°C) vermischt. Anschließend werden folgende Ingredienzien in der angegebenen Reihenfolge zugemischt:

8 g alkoxylierter Phosphorsäureester von Beispiel 2

20 g Methyltrimethoxysilan

10 g Vinyltrimethoxysilan

18 g aminofunktionelles Siloxan: Äquilibriumprodukt aus Aminopropyltriethoxysilan und einem Kondensat/Hydrolysat aus Methyltriethoxysilan mit einer Aminzahl von 2,2

4 g 3-(2-Aminoethylamino)propyltriethoxysilan

85 g pyrogene, hydrophile Kieselsäure mit einer Oberfläche von 150 m<sup>2</sup> / g nach BET und

4 g des Umsetzungsprodukts aus Tetraethylsilikat und Di-n-butylzinndiacetat von Beispiel 1.

[0060] Die Hautbildungszeit der Masse während der Vulkanisation hat einen Ausgangswert von 20 Minuten; dieser Wert bleibt auch nach 28 d/50°C unverändert.

Die Messung des Moduls bei 100% Dehnung der Masse in einer nach Punkt 3) angefertigten und ausgehärteten Verklebung ergibt einen Wert von 0.38.

Eine nach Punkt 4) hergestellte Verfübung zwischen Altoquarzit-Platten weist nach 6 Wochen bei 50°C eine starke Randzonenverschmutzung auf.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel mit externem Weichmacher):

[0061] Es wird analog zu Beispiel 1 vorgegangen. Es werden jedoch zunächst 535 g  $\alpha, \omega$ -Dihydroxypolydimethylsiloxan von Beispiel 1 und 315 g eines Polydimethylsiloxans mit Trimethylsiloxylgruppen in den endständigen Einheiten einer Viskosität von 100 mm<sup>2</sup>/s (23°C) vermischt. Anschließend werden folgende Ingredienzien in der angegebenen Reihenfolge zugemischt:

8 g alkoxylierter Phosphorsäureester von Beispiel 2

20 g Methyltrimethoxysilan

10 g Vinyltrimethoxysilan

18 g aminofunktionelles Siloxan: Äquilibriumprodukt aus Aminopropyltriethoxysilan und einem Kondensat/Hydrolysat aus Methyltriethoxysilan mit einer Aminzahl von 2,2

4 g 3-(2-Aminoethylamino) propyltriethoxysilan

85 g pyrogene, hydrophile Kieselsäure mit einer Oberfläche von 150 m<sup>2</sup> / g nach BET und

4 g des Umsetzungsprodukts aus Tetraethylsilikat und Di-n-butylzinndiacetat von Beispiel 1.

[0062] Die Hautbildungszeit der Masse während der Vulkanisation hat einen Ausgangswert von 20 Minuten; dieser Wert bleibt auch nach 28 d/50°C unverändert.

Die Messung des Moduls bei 100% Dehnung der Masse in einer nach Punkt 3) angefertigten und ausgehärteten Verklebung ergibt einen Wert von 0.36.

Eine nach Punkt 4) hergestellte Verfübung zwischen Altoquarzit-Platten weist nach 6 Wochen bei 50°C eine sehr starke Randzonenverschmutzung auf, die ausgeprägter ist als in Beispiel 6.

#### Patentansprüche

1. RTV-1-Alkoxymassen enthaltend das Produkt der Umsetzung von

(A) HO-terminiertem Organopolysiloxan,  
(B1) Alkoxysilan, das mindestens drei Alkoxygruppen aufweist und/oder dessen Teilhydrolysaten und

(B2) Alkoxysilan, das zwei Alkoxygruppen aufweist und/oder dessen Teilhydrolysaten, in Gegenwart von

(C) saurem Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (I)



in der

a die Werte 1 oder 2,  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> einen Wasserstoff-, Methyl- oder Hydroxylrest,

b und d die Werte 2 oder 3,

c ganzzahlige Werte von 2 bis 15,

e die Werte 0 oder 1

L einen Rest aus der Gruppe -O-, -COO-, -OOC-, -CONR<sup>3</sup>-, -NR<sup>4</sup>CO- und -CO-,

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> einen Wasserstoff- oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest und

M einen einwertigen, gegebenenfalls mit Hydroxyl-, Fluor-, Chlor-, Brom-, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierten C<sub>1</sub>-bis C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffrest bedeuten,

mit der Maßgabe, daß die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> an jedem Kohlenstoffatom nur einmal ein Hydroxylrest sein können.

2. RTV-1-Massen nach Anspruch 1, bei denen das Verhältnis der Alkoxysilane (B1) : (B2) 99 : 1 bis 0,5 : 1 beträgt.

3. RTV-1-Massen nach Anspruch 1 und 2, bei denen



das HO-terminierte Organopolysiloxan (A) ein lineares  $\alpha,\omega$ -Dihydroxypoly(diorgano)siloxan der allgemeinen Formel (II)



ist, worin

**R** einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Kohlenwasserstoffreste bedeutet und

**m** solche Werte bedeutet, die einer Viskosität des HO-terminierten Organopolysiloxans (A) von 0,05 bis 1000 Pa.s entsprechen.

4. RTV-1-Massen nach Anspruch 1 bis 3, bei denen die Alkoxysilane (B1) die allgemeine Formel (III)

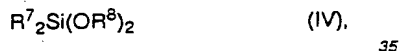


aufweisen, worin

**R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup>** einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{13}$ -Kohlenwasserstoffreste und

**$\mu$**  die Werte 0 oder 1 bedeuten.

5. RTV-1-Massen nach Anspruch 1 bis 4, bei denen die Alkoxysilane (B2) vorzugsweise die allgemeine Formel (IV)



aufweisen, worin

**R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup>** einwertige, gegebenenfalls mit Fluor-, Chlor-, Brom-,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxyalkyl- oder Cyanogruppen substituierte  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{13}$ -Kohlenwasserstoffreste bedeuten.

6. Verfahren zur Herstellung der RTV-1-Alkoxy Massen gemäß Anspruch 1 bis 5, bei dem

(A) HO-terminiertes Organopolysiloxan,

(B1) Alkoxysilan, das mindestens drei Alkoxygruppen aufweist und/oder dessen Teilhydrolysate und

(B2) Alkoxysilan, das zwei Alkoxygruppen aufweist und/oder dessen Teilhydrolysate, in Gegenwart von

(C) saurem Phosphorsäureester der allgemeinen Formel (I)

umgesetzt werden.

7. Verwendung der RTV-1-Alkoxy Massen gemäß Anspruch 1 bis 5 als Fugendichtungsmassen für Verfügen von Naturstein.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 12 3224

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	EP 0 608 888 A (WACKER CHEMIE GMBH) 3. August 1994 (1994-08-03) * Seite 6, Zeile 30 * * Seite 7, Zeile 38 - Zeile 39 * * Beispiel 3 * * Anspruch 1 *	1-7	C08K5/5419 C08K5/521 C08G77/38 C08L83/04
A	WO 96 27636 A (BAYER AG ; FRIEBE ROBERT (DE); WEBER WILHELM (DE); SOCKEL KARL HEIN) 12. September 1996 (1996-09-12) * Seite 1, Zeile 6 - Zeile 11 * * Seite 7, Zeile 10 * * Seite 7, Zeile 17, 18 * * Seite 10, Zeile 2 * * Beispiele 1-8 *	1-7	
D, A	US 4 755 578 A (LUCAS GARY M) 5. Juli 1988 (1988-07-05) * Ansprüche 1, 17 *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08G C08K C08L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 16. März 2000	Prüfer Hoepfner, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 82 (P4C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 3224

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-03-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0608888 A	03-08-1994	DE 4302393 A	04-08-1994
		BR 9400361 A	16-08-1994
		CA 2114514 A	29-07-1994
		CN 1092086 A	14-09-1994
		DE 59408955 D	05-01-2000
		FI 940402 A	29-07-1994
		JP 2749507 B	13-05-1998
		JP 6256620 A	13-09-1994
		NO 940251 A	29-07-1994
		US 5371165 A	06-12-1994
WO 9627636 A	12-09-1996	DE 19507416 C	19-09-1996
		AU 705622 B	27-05-1999
		AU 4943796 A	23-09-1996
		BR 9607650 A	16-06-1998
		CA 2214289 A	12-09-1996
		CN 1183110 A	27-05-1998
		EP 0813570 A	29-12-1997
		HU 9801878 A	28-12-1998
		JP 11501073 T	26-01-1999
		NO 974027 A	24-10-1997
		NZ 303199 A	25-02-1999
		PL 322008 A	05-01-1998
		ZA 9601675 A	11-09-1996
US 4755578 A	05-07-1988	US 4670532 A	02-06-1987
		US 4895918 A	23-01-1990
		AU 2225483 A	21-06-1984
		CA 1261511 A	26-09-1989
		EP 0113849 A	25-07-1984
		JP 1845012 C	25-05-1994
		JP 5053835 B	11-08-1993
		JP 59109557 A	25-06-1984
		US 4593085 A	03-06-1987
		ZA 8307557 A	25-07-1984

EPO FORM P441

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)